

УДК 539.184+535.34-31:546.683

АТОМНЫЕ КОНСТАНТЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ ТАЛЛИЯ В ОБЛАСТИ 2030–600 Å

М. Г. Козлов и Б. Е. Крылов

На спектральном приборе для исследования спектров поглощения паров в области вакуумного ультрафиолета зарегистрирован спектр таллия от границы ионизации 2029.87 до 600 Å. Методом поглощения определены атомные константы для переходов из $5d^{10}$ - и $6s^2$ -оболочек, а также для двухэлектронных переходов. Получены значения сил осцилляторов линий, времен жизни уровней, вероятностей автоионизации и параметров взаимодействия конфигураций. Измерено сечение фотоионизации от первой границы до 600 Å.

Спектр поглощения паров таллия, соответствующий переходам из внешних заполненных оболочек, в сравнении с аналогичными спектрами других атомов известен в достаточно широком интервале длин волн. В ранних работах Бойтлера и Деметера [1, 2] зарегистрировано несколько линий поглощения в области от границы ионизации 2029.87 до 1400 Å и от 900 до 600 Å. В тех же интервалах длин волн проводились исследования в более поздних работах [3] с использованием вакуумных спектральных приборов высокого разрешения. Были проведены уточнения в ранее наблюдавшихся спектрах, а также обнаружено много новых линий, соответствующих переходам из d^{10} -оболочки и двухэлектронным переходам типа $6s^2 6p-6s 7s 6d$. Разработка аппаратуры для регистрации спектров поглощения в области 1500–900 Å позволила обнаружить серии в таллии, сходящиеся к состояниям иона Tl II $^3P_{0,1,2}$ [4].

Большое число работ, выполненных в последние годы, показало, что для табулирования бойтлеровских спектров атомов недостаточно указывать длины волн максимумов поглощения линий. Сложная форма контура каждой линии, обусловленная процессами взаимодействия конфигураций, характеризуется параметрами Фано [5]. Для таллия анализ профилей выполнен для двух резонансов 2007 и 1610 Å вблизи границы ионизации [6, 7].

В настоящей работе проводилось измерение сечения поглощения паров таллия в интервале длин волн от границы ионизации 2029.87 до 600 Å. Измерения проводились методом фотопоглощения.

Для линий с разрешенным контуром измерение сечения поглощения σ_ν позволяло найти силу осциллятора из соотношения

$$\int \sigma_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} f, \quad (1)$$

где π , e , m , c — константы, а интегрирование ведется по всему контуру линии.

Для линий бойтлеровского спектра параметры взаимодействия конфигураций q и Γ определялись в соответствии с равенством

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} + \sigma_b, \quad (2)$$

где σ_a и σ_b — сечения сплошного поглощения, взаимодействующее и невзаимодействующее с дискретным уровнем, q — параметр асимметрии контура и ε — энергия, отсчитанная от положения невозмущенного термина и выраженная в единицах полуширины контура

$$\varepsilon = \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma} \quad (3)$$

Если контур линии поглощения не имеет ярковыраженного минимума, вместо зависимости (2) удобнее пользоваться выражением

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_a + \sigma_b + \frac{a\varepsilon + b}{1 + \varepsilon^2} \quad (4)$$

Параметры контура a и b однозначно связаны с параметрами Фано

$$a = 2\sigma_a q, \quad b = \sigma_a (q^2 + 1) \quad (5)$$

Из приведенных формул (1)—(5) следует, что, измерив частотную зависимость сечения поглощения с достаточным спектральным разрешением, становится возможным определение важных атомных констант: сил осцилляторов, параметров взаимодействия конфигураций, а также вероятностей автоионизации и времен жизни верхних состояний в соответствии с равенством

$$A_{\text{авт.}} = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi c \Delta\lambda_{1/2}}{\lambda^2} \quad (6)$$

справедливым, если полуширина линии $\Delta\lambda_{1/2}$ обусловлена процессами автоионизации.

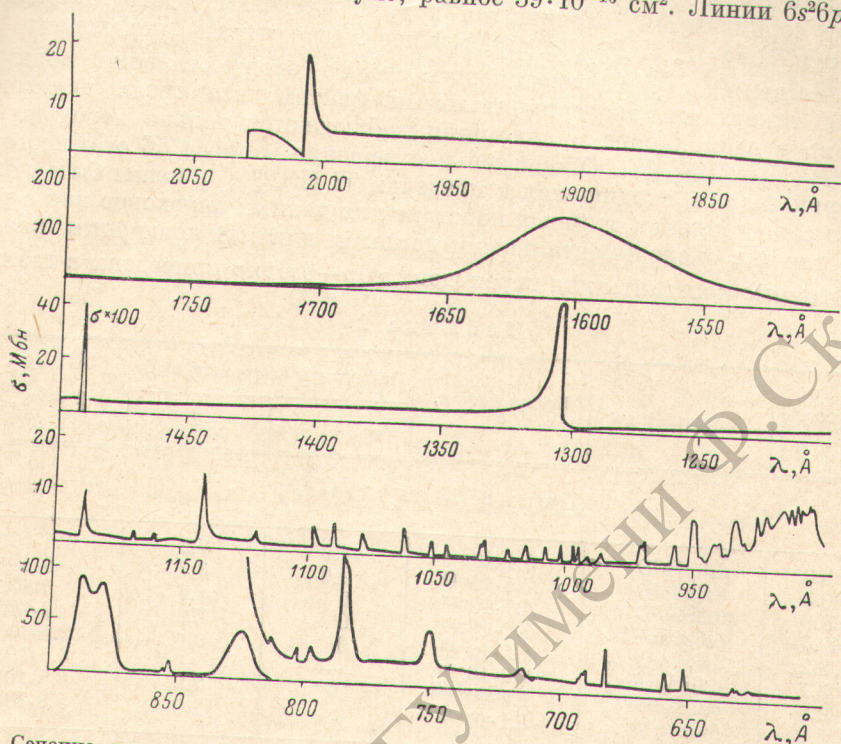
Измерения сечений поглощения в данной работе проводились на установке, предназначенной для регистрации спектров поглощения паров металлов в вакуумной ультрафиолетовой области [8]. Установка представляла собой высокотемпературную вакуумную печь типа печи Кинга с диаметром тела накала 70 мм. Такие размеры позволили разместить в охлаждаемых частях объема печи вогнутую дифракционную решетку радиусом 2 м, источник сплошного спектра без окна и кассету с фотопленкой. В источнике света возбуждались СВЧ-разрядом континуумы гелия, неона, аргона, криптона и ксенона, позволяющие регистрировать участки спектра по 280 Å с экспозициями в несколько минут и с разрешением 0.3 Å. Регистрация проводилась на фотопленку типа УФ-4, нечувствительную к излучению от тела накала печи.

Установка тщательно обезгаживалась при температурах на несколько сот градусов выше рабочей. Затем установка заполнялась инертным газом из источника до давления в несколько тор, вводился металл и регистрировался спектр. Наличие в экспериментальной установке печи типа печи Кинга с известной температурой тела накала и с известным распределением температуры позволяло определять по уравнению упругости значения концентраций поглощающих паров. Наличие литературных данных [7, 8] об абсолютных значениях сечений поглощения таллия позволило контролировать точность измерения сечений.

В условиях нашего эксперимента температура измерялась при помощи платина-платина-родиевой термпары и цифрового вольтметра Ш-1513 с ошибкой +5° С. При использовании уравнения упругости, приведенного в работе [9], ошибка в определении концентрации не превышала 10%, что давало погрешность измерения сечений поглощения около 25%. Воспроизводимость результатов, т. е. значений сечений, найденных по различным спектрограммам, составляла 10%, из чего следует, что с этой точностью измерены относительные значения сил осцилляторов линий таллия.

Результаты измерений сечения поглощения в таллии представлены на рисунке. По оси абсцисс отложены длины волн в ангстремах. По оси ординат отложены сечения в мегабарнах. Наиболее широкими и интенсивными оказываются линии, соответствующие переходам $6s^2 6p - 6s 6p^2$ в об-

ласти 2030 ÷ 1250 Å. Для переходов на термы 2S , 2P , 2D и 4P наблюдаются резонансы с различными параметрами Фано. Наиболее интенсивная и самая широкая линия 1610 Å $6s^26p^2P_{1/2} - 6s6p^2^2D$ имеет слабовыраженную асимметрию с более протяженным коротковолновым крылом. Линия 1490 Å $6s6p^2P_{1/2} - 6s6p^2^2P_{1/2}$ имеет симметричный контур и самое большое сечение поглощения в максимуме, равное $39 \cdot 10^{-16}$ см². Линии $6s^26p^2P_{1/2} -$



Сечение поглощения паров таллия от границы ионизации до 600 Å. По оси ординат отложены сечения в мегабарнах (1 Мбн = 10^{-18} см²), по оси абсцисс указаны длины волн в ангстремах. Сечение в максимуме линии 1490 Å равно $3.9 \cdot 10^{-16}$ см².

$6s6p^2^2S$ и $6s^26p^2P_{1/2} - 6s6p^2^4P$ с длинами волн 1304 и 2007 Å соответственно имеют сечения в максимумах 40 и 20 Мбн и имеют асимметричные контуры с параметрами асимметрии q разных знаков. Результаты обработки контуров линий, соответствующих переходам на термы sp^2 конфигурации, даны в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что наиболее интенсивными из переходов $s^2p - sp^2$ в таллии являются переходы на 2D - и 2P -термы. Линии $s^2p - sp^2^2S$ и $s^2p - sp^2^4P$ соответственно имеют силы осциллятора на порядок и на два порядка меньше. Несмотря на то что конфигурация sp^2 должна рассматриваться отдельно, переходы на эти термы можно грубо считать первыми членами серий $6s6p^2 - 6s6pnl$. Из соотношения сил осцилляторов переходов $s^2p - sp^2$

Таблица 1
Атомные константы для переходов $s^2p - sp^2$ в спектре Tl I

| Длины волн, Å | Верхний терм | Время жизни, с | Параметры взаимодействия | | $f_{абс.}$ |
|------------------|--------------|----------------------|--------------------------|------|------------|
| | | | a | b | |
| 2007 | $6s6p^2^4P$ | $4.0 \cdot 10^{-14}$ | | | |
| 1610 | $6s6p^2^2D$ | $2.2 \cdot 10^{-15}$ | 20 | 19 | 0.004 |
| 1490 | $6s6p^2^2P$ | $1.4 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 122 | 0.4 |
| 1304 | $6s6p^2^2S$ | $1.9 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 3100 | 0.2 |
| | | | -30 | 50 | 0.05 |

можно с большой степенью достоверности ожидать, что наиболее интенсивными среди линий $6s^26p-6s6pnl$ будут переходы на 2D - и 2P -термы. Причем линии $6s^26p-6s6pnl^2D$ должны быть шире остальных и иметь несимметричный контур, а линии $6s^26p-6s6pnl^2P$ должны быть симметричными. На этом основании можно утверждать, что предварительное отождествление переходов $6s^26p-6s6pnp^2D$ в нашей работе [4] обосновано, а остальные две серии линий, сходящихся к трем пределам, соответствующим состоянию иона $Tl II^3P_{0,1,2}^0$, правильное всего считать переходами на термы $6s6pnp^2P_{1/2,3/2}$. Справедливость такого отождествления подтверждается также тем экспериментальным фактом, что среди переходов $s^2p-spnp$ в атомах бора и алюминия наблюдаются только переходы на 2D - и ${}^2P_{1/2,3/2}$ -термы [10]. Окончательное решение вопроса об отождествлении серий таллия, сходящихся к пределам $Tl II^3P_{0,1,2}^0$, может быть получено из сопоставления атомных констант для данных переходов как с расчетом, так и с экспериментальными данными для всей подгруппы алюминия. Атомные константы для переходов $6s^26p-6s6pnp$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Длины волн, Å | Верхний терм | Время жизни, с | Параметры взаимодействия | | $f_{абс.}$ |
|--|-------------------|----------------------|--------------------------|------|---------------------|
| | | | a | b | |
| Предел 98715 cm^{-1} $Tl II^3P_0^0$ | | | | | |
| 1188.8 | $6s6p7p^2D$ | $5.1 \cdot 10^{-14}$ | 4.0 | 7.5 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 1098.3 | $6s6p8p^2D$ | $7.5 \cdot 10^{-14}$ | 2.6 | 3.7 | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| 1062.6 | $6s6p9p^2D$ | $4.7 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 1.1 | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 1047.4 | $6s6p10p^2D$ | $1.2 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 2.2 | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| 1208.2 | $6s6p7p^2P_{1/2}$ | $1.5 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 0.8 | $3.5 \cdot 10^{-5}$ |
| 1103.7 | $6s6p8p^2P_{1/2}$ | $2.0 \cdot 10^{-13}$ | — | — | $3.5 \cdot 10^{-6}$ |
| 1122.0 | $6s6p7p^2P_{3/2}$ | $1.5 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 2.9 | $7.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 1075.9 | $6s6p8p^2P_{3/2}$ | $5.1 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 2.0 | $5.3 \cdot 10^{-4}$ |
| Предел 101657 cm^{-1} $Tl II^3P_1^0$ | | | | | |
| 1141.6 | $6s6p7p^2D$ | $2.4 \cdot 10^{-14}$ | 4.2 | 14.2 | $5.6 \cdot 10^{-3}$ |
| 1061.9 | $6s6p8p^2D$ | $8.4 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 6.6 | $8.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 1031.2 | $6s6p9p^2D$ | $1.1 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 5.3 | $4.4 \cdot 10^{-4}$ |
| 1015.6 | $6s6p10p^2D$ | $6.8 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 2.0 | $2.7 \cdot 10^{-4}$ |
| 1006.9 | $6s6p11p^2D$ | $1.0 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 6.4 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 1001.3 | $6s6p12p^2D$ | $1.3 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 7.3 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 1167.7 | $6s6p7p^2P_{1/2}$ | $1.2 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 1.7 | $1.3 \cdot 10^{-4}$ |
| 1073.5 | $6s6p8p^2P_{1/2}$ | $1.3 \cdot 10^{-13}$ | — | — | $6 \cdot 10^{-6}$ |
| 1088.3 | $6s6p7p^2P_{3/2}$ | $1.0 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 4.8 | $4.3 \cdot 10^{-4}$ |
| 1022.4 | $6s6p8p^2P_{3/2}$ | $1.4 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 2.0 | $1.3 \cdot 10^{-4}$ |
| Предел 110989 cm^{-1} $Tl II^3P_2^0$ | | | | | |
| 1032.2 | $6s6p7p^2D$ | $6.9 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 8.0 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ |
| 969.1 | $6s6p8p^2D$ | $4.1 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 3.0 | $9.1 \cdot 10^{-4}$ |
| 941.5 | $6s6p9p^2D$ | $5.3 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 1.8 | $2.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 1051.7 | $6s6p7p^2P_{1/2}$ | $1.1 \cdot 10^{-13}$ | 0 | 0.5 | $2.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 986.5 | $6s6p7p^2P_{3/2}$ | $3.6 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 1.7 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ |

В нашей работе [4] приведена серия линий, предварительно приписанная к переходам $6s^26p-6s6pnl$, сходящаяся к пределу $110\ 989\ cm^{-1}$ $Tl II^3P_2^0$. Выполненные измерения сечений поглощения показали, что такое отождествление ошибочно, так как коэффициент поглощения в максимумах линий 1002.6, 956.6, 935.9 и 926.3 Å не изменяется пропорционально изменению концентрации. Поскольку эти линии появляются при введении металла в разогретые участки прибора, наиболее вероятно, что это линии

примесных газов, выделяющихся из металлического таллия при нагревании. В связи с наличием этих линий возможна ошибка в определении сечения поглощения таллия от 950 до 900 Å. На рисунке в этой области изображен широкий максимум с дискретной структурой. Принадлежность этого максимума окончательно не установлена.

Спектр поглощения паров таллия, соответствующий переходам $5d^{10}6s^26p - 5d^96s^26pnl$, подробно анализирован в работе [3], где показано, что для отождествления наблюдаемых линий LS -связь становится непригодной.

Таблица 3

| Длины волн, Å | Верхний терм | Время жизни, с | Параметры взаимодействия | | $f_{абс.}$ |
|---|---|----------------------|--------------------------|-----|---------------------|
| | | | a | b | |
| Переходы на термы $5d^96s^26p^2$ | | | | | |
| 887 | $5d^96s^26p^2 ({}^3P) ({}^{5/2}; 2)$ | $1.0 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 85 | 0.07 |
| 879 | $5d^96s^26p^2 ({}^3P) ({}^{5/2}; 2)$ | $7.6 \cdot 10^{-15}$ | 0 | 73 | 0.09 |
| 825 | $5d^96s^26p^2 ({}^3P) ({}^{3/2}; 0) {}^{3/2}$ | $2.5 \cdot 10^{-15}$ | 0 | 28 | 0.076 |
| 785 | $5d^96s^26p^2 ({}^3P) ({}^{3/2}; 1) {}^{1/2}, {}^{3/2}$ | $8.2 \cdot 10^{-15}$ | 0 | 25 | 0.029 |
| 751 | $5d^96s^26p^2 ({}^3P) ({}^{3/2}; 2) {}^{1/2}, {}^{3/2}$ | $8.0 \cdot 10^{-15}$ | 0 | 9.5 | 0.001 |
| 689.9 | $5d^96s^26p^2 ({}^1D) ({}^{3/2}; 2)$ | $2.0 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 5.5 | 0.0025 |
| Предел 159653 см^{-1} Tl II $5d^96s^2 ({}^2D_{5/2}) 6p (1_2)$ | | | | | |
| 692.3 | $6p7p [1] {}^{1/2}, {}^{3/2}$ | $4.2 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 3.0 | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| 691.4 | $6p7p [2] {}^{3/2}$ | $4.2 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 5.1 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ |
| Предел 161378 см^{-1} Tl II $5d^26s^2 ({}^2D_{3/2}) 6p (2_3)$ | | | | | |
| 682.6 | $6p7p [2] {}^{4/2}$ | $1.7 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 9.4 | $5.2 \cdot 10^{-3}$ |
| 651.3 | $6p8p [2] {}^{3/2}$ | $3.7 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 5.8 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ |
| 638.9 | $6p9p [2] {}^{3/2}$ | $3.6 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 4.3 | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| 632.6 | $6p10p [2] {}^{3/2}$ | $3.6 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 3.1 | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| 647.8 | $5d^96s^26p5f$ | $8.8 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 0.5 | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Двухэлектронные переходы | | | | | |
| 855.8 | $6s7s ({}^3S_1)6d$ | $2.7 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 5.4 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ |
| 853.7 | $6s7s ({}^3S_1)6d$ | $2.6 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 8.0 | $2.8 \cdot 10^{-3}$ |
| Неотождественные линии | | | | | |
| 1159.0 | — | $9.0 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 1.1 | $1.1 \cdot 10^{-4}$ |
| 1154.4 | — | $1.7 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 0.9 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 814.9 | — | $4.4 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 3.4 | $6.4 \cdot 10^{-4}$ |
| 804.5 | — | $5.8 \cdot 10^{-14}$ | 0 | 4.0 | $6.4 \cdot 10^{-4}$ |

В табл. 3 приведены значения атомных констант с обозначениями верхних термов, взятых из работы [3], для переходов на термы $5d^96s^26pnf$, $5d^96s^26p^2$, а также для двухэлектронных переходов $6s^26p - 6s7s6d$.

Следует отметить, что в табл. 1—3 даны значения атомных констант не для всех наблюдаемых линий, а лишь тех, для которых выполнялось соотношение (1).

Литература

- [1] H. Beutler, W. Demeter. Z. Phys., 91, 202, 1934.
 [2] H. Beutler, W. Demeter. Z. Phys., 91, 218, 1934.

- [3] J. P. Connerade. *Astroph. J.*, 172, 213, 1972.
[4] М. Г. Козлов, Б. Е. Крылов. *Опт. и спектр.*, 38, 826, 1975.
[5] U. Fano, J. Cooper. *Phys. Rev.*, 137, A 1364, 1965.
[6] М. Г. Козлов, Е. И. Никонова, Г. П. Старцев. *Опт. и спектр.*, 21, 532, 1966.
[7] G. V. Marr. *Proc. Roy. Soc.*, 224, 83, 1954.
[8] М. Г. Козлов, Б. Е. Крылов, В. Н. Николаев. *Ж. прикл. спектр.*, 19, 1137, 1973.
[9] А. Н. Несмеянов. *Давление паров химических элементов*. М., 1961.
[10] J. M. Esteve, G. Mehlmann—Valloffet, J. Romand. *JQSRT*, 12, 1291, 1972.

Поступило в Редакцию 12 августа 1975 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины